

Original document

IAP9 Rec'd PCT/PTO 07 APR 2000

**DEVICE FOR PREPARING CLEANING WATER
FOR ELECTRONIC MATERIALS**

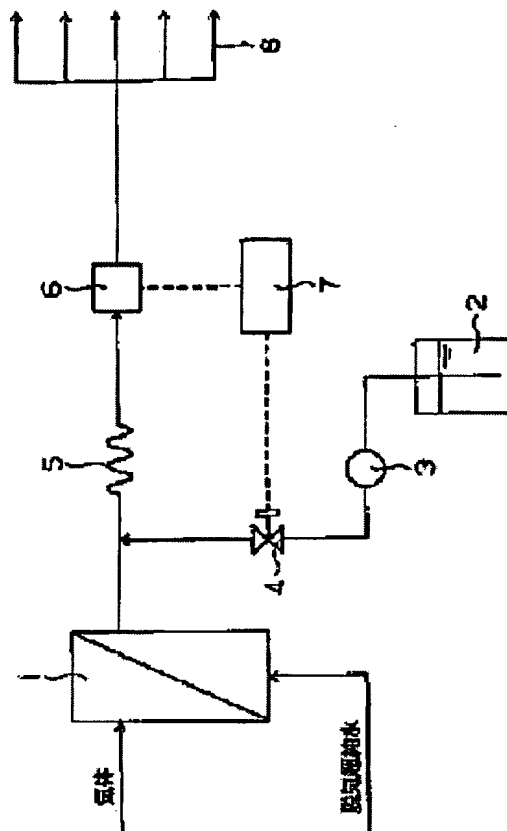
Best Available Copy

Patent number: JP2000208471
Publication date: 2000-07-28
Inventor: OTA OSAMU; MORITA HIROSHI
Applicant: KURITA WATER IND LTD
Classification:
- international: *C11D7/00; H01L21/304; C11D7/00; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/304; C11D7/00*
- european:
Application number: JP19990004348 19990111
Priority number(s): JP19990004348 19990111

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000208471**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device for preparing a cleaning water for electronic materials that can readily prepare a cleaning water with necessary and sufficient cleaning ability, particularly a weak acid or weak base cleaning water with a low dissociation constant, by easily and accurately measuring the concentration of an acid or alkali and precisely controlling the amount of the acid or alkali added to pure water in preparation of a cleaning water used for cleaning electronic materials such as semiconductor, liquid-crystal substrate, etc. **SOLUTION:** This device for preparing a cleaning water for electronic materials by adding an acid or alkali to ultra pure water has an electric conductivity measuring

device 6 for measuring electric conductivity of the ultra pure water after the acid or alkali is added, an addition amount control device 7 for controlling the amount of the acid or alkali to be added, based on the value measured by the electric conductivity measuring device 6 and a chemical agent supply device for adjusting the amount of the acid or alkali added to the extra pure water.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-208471

(P2000-208471A)

(43)公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 8	H 0 1 L 21/304	6 4 8 C 4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/00		C 1 1 D 7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-4348

(22)出願日 平成11年1月11日(1999.1.11)

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72)発明者 太田 治

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(72)発明者 森田 博志

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(74)代理人 100075351

弁理士 内山 充

Fターム(参考) 4H003 BA12 DA15 EA02 EA21 EA23

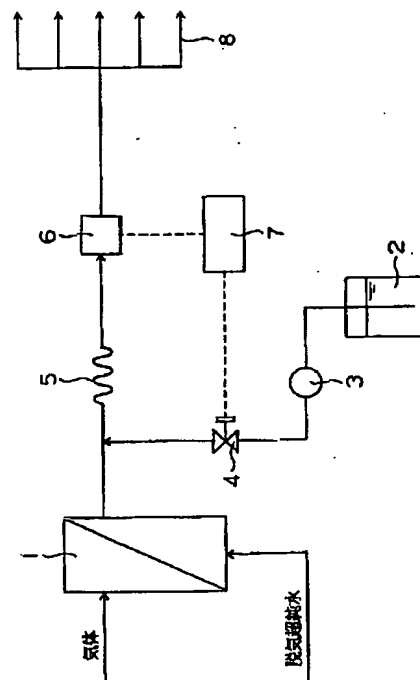
ED02 FA15 FA28

(54)【発明の名称】 電子材料用洗浄水の調製装置

(57)【要約】

【課題】半導体、液晶基板などの電子材料の洗浄に使用する洗浄水の調製において、酸又はアルカリの濃度を簡単かつ正確に測定し、酸又はアルカリの超純水への添加量を精度よく制御して、必要にして十分な洗浄力を有する洗浄水を容易に調製することができ、特に解離定数の小さい弱酸又は弱アルカリを含有する洗浄水の調製に有用な電子材料用洗浄水の調製装置を提供する。

【解決手段】超純水に酸又はアルカリを添加して電子材料用洗浄水を調製する装置において、酸又はアルカリ添加後の超純水の電気伝導率を測定する電気伝導率計、電気伝導率計の測定値に基づいて酸又はアルカリの添加量を制御する添加量制御装置及び超純水に添加する酸又はアルカリの添加量を調節する薬液供給装置を有することを特徴とする電子材料用洗浄水の調製装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】超純水に酸又はアルカリを添加して電子材料用洗浄水を調製する装置において、酸又はアルカリ添加後の超純水の電気伝導率を測定する電気伝導率計、電気伝導率計の測定値に基づいて酸又はアルカリの添加量を制御する添加量制御装置及び超純水に添加する酸又はアルカリの添加量を調節する薬液供給装置を有することを特徴とする電子材料用洗浄水の調製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料用洗浄水の調製装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体、液晶基板などの電子材料の洗浄に使用する洗浄水の調製において、酸又はアルカリの濃度を簡単かつ正確に測定し、酸又はアルカリの超純水への添加量を精度よく制御して、必要にして十分な洗浄力を有する洗浄水を容易に調製することができ、特に解離定数の小さい弱酸又は弱アルカリを含有する洗浄水の調製に有用な電子材料用洗浄水の調製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料の表面から、微粒子、金属、有機物、製造工程で使用された薬液などを除去することは、製品の品質と歩留りを確保する上で極めて重要である。このような洗浄には、イオン、微粒子、金属、有機体炭素などが十分に除去された超純水が用いられる。また、さらに高い洗浄力を得るために、超純水に水素、酸素などの特定の気体を溶解した洗浄水や、塩酸、アンモニアなどの薬液を添加した洗浄水などが用いられる。酸又はアルカリを添加した電子材料用洗浄水は、酸又はアルカリの濃度が所定濃度より低いと、十分な洗浄力が得られず、酸又はアルカリの濃度が所定濃度より高くなると、被洗浄物である電子材料の表面が荒れるなどの悪影響が現れるために、酸又はアルカリの濃度の管理は極めて重要である。酸又はアルカリの添加量は、通常はpH計を用いて洗浄水のpHを測定し、pHが所定の値となるように酸又はアルカリを添加することにより調整されている。しかし、電子材料用洗浄水に使用する酸又はアルカリの添加量は、0.1～100mg/リットル程度の少量であって、その添加精度も数mg/リットル以下の範囲で制御することが要求されるために、pHの測定により酸又はアルカリの添加量を十分な精度で制御することは容易ではない。特に、添加する酸又はアルカリが解離定数の小さい弱酸又は弱アルカリである場合は、pHの測定ではわずかな濃度変化に追随することは困難であり、また正確な測定値を得るためには、pH計の校正を頻繁に行わなければならないという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体、液

晶基板などの電子材料の洗浄に使用する洗浄水の調製において、酸又はアルカリの濃度を簡単かつ正確に測定し、酸又はアルカリの超純水への添加量を精度よく制御して、必要にして十分な洗浄力を有する洗浄水を容易に調製することができ、特に解離定数の小さい弱酸又は弱アルカリを含有する洗浄水の調製に有用な電子材料用洗浄水の調製装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、酸又はアルカリ添加後の超純水の電気伝導率を測定し、その測定値に基づいて酸又はアルカリの添加量を調節することにより、正確に所定の濃度の酸又はアルカリを含有する洗浄水を容易に調製することが可能となることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)超純水に酸又はアルカリを添加して電子材料用洗浄水を調製する装置において、酸又はアルカリ添加後の超純水の電気伝導率を測定する電気伝導率計、電気伝導率計の測定値に基づいて酸又はアルカリの添加量を制御する添加量制御装置及び超純水に添加する酸又はアルカリの添加量を調節する薬液供給装置を有することを特徴とする電子材料用洗浄水の調製装置、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2)酸又はアルカリが、解離定数の小さい弱酸又は弱アルカリである第(1)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、(3)弱酸の pK_a が、水中、25℃において、3以上である第(2)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、(4)弱アルカリの pK_b が、水中、25℃において、3以上である第(2)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、(5)弱アルカリが、アンモニアである第(4)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、(6)超純水の25℃における比抵抗が、 $10M\Omega\cdot cm$ 以上である第(1)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、(7)薬液供給装置が、超純水製造装置からユースポイントまでのラインの間に設置され、電気伝導率計がその下流側に設置されてなる第(1)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、及び、(8)超純水が、導電率に影響しない気体を溶解したものである第(1)項記載の電子材料用洗浄水の調製装置、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の電子材料用洗浄水の調製装置は、超純水に酸又はアルカリを添加して電子材料用洗浄水を調製する装置において、酸又はアルカリ添加後の超純水の電気伝導率を測定する電気伝導率計、電気伝導率計の測定値に基づいて酸又はアルカリの添加量を制御する添加量制御装置及び超純水に添加する酸又はアルカリの添加量を調節する薬液供給装置を有するものである。本発明装置に用いる超純水の水質は、電子材料用洗浄水の使用目的に応じて適宜選択することができるが、

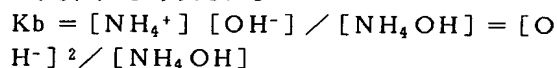
通常は、25℃における比抵抗が10 MΩ cm以上、より好ましくは18.0 MΩ cm以上であり、有機体炭素の濃度が10 μg/リットル以下、より好ましくは2 μg/リットル以下であり、銅及び鉄の濃度がそれぞれ20 ng/リットル以下、より好ましくは5 ng/リットル以下であり、微粒子数が10個/ml以下、より好ましくは1個/ml以下である超純水を用いることが好ましい。本発明装置に用いる酸に特に制限はなく、例えば、塩酸、硫酸、炭酸などを挙げることができる。本発明装置に用いるアルカリに特に制限はなく、例えば、アンモニアなどを挙げることができる。本発明装置は、超純水に解離定数の小さい弱酸又は弱アルカリを添加して電子材料用洗浄水を調製する場合に有用であり、pKaが、水中、25℃において3以上である弱酸、又は、pKbが、水中、25℃において、3以上である弱アルカリを添加して電子材料用洗浄水を調製する場合に特に有用である。このような弱酸としては、例えば、炭酸を挙げることができ、弱アルカリとしては、例えば、アンモニアを挙げることができる。

【0006】本発明装置において、酸又はアルカリ添加後の超純水の電気伝導率を測定する電気伝導率計に特に制限はないが、通常は、測定範囲が1～1,000 μS/cmで、温度変化に対する電解質の電気伝導率の変化及び水の解離の変化による電気伝導率の変化を同時に補償する二重温度補償機能を有するものであることが好ましい。本発明装置において、電気伝導率計の検出器に特に制限はなく、例えば、電子材料用洗浄水の配管中に配管挿入形検出器を直接取り付けことができ、あるいは、電子材料用洗浄水を流液形検出器に連続的に導入することもできる。電気伝導率計の検出器を設置する位置に特に制限はなく、例えば、薬液供給装置の近傍の下流側に設置することができ、あるいは、ユースポイントの近傍に設置することもできる。電気伝導率計の検出器を薬液供給装置の近傍の下流側に設置する場合は、薬液供給装置と電気伝導率計の検出器の間に混合機を設け、酸又はアルカリを添加した超純水を均質化することが好ましい。使用する混合機に特に制限はなく、例えば、駆動部分を有しないスティックミキサー、機械発振式のウルトラソニック、タービンとステーターを組み込んだパイプラインミキサーなどを挙げることができる。本発明装置において、電気伝導率計の測定値に基づいて酸又はアルカリの添加量を制御する添加量制御装置に特に制限はなく、例えば、電気伝導率計に外部制御入出力インターフェイスを接続し、電気伝導率計より受けた信号に基づいて、薬液供給装置に信号を送り、酸又はアルカリの添加量を制御することができる。

本発明装置において、超純水に添加する酸又はアルカリの添加量を調節する薬液供給装置に特に制限はなく、例えば、薬液供給装置としてギヤポンプを用いて回転数により添加量を調節することができ、薬液供給装置として

プランジャーポンプを用いストローク長又は往復数により添加量を調節することもでき、あるいは、薬液供給弁に酸又はアルカリを一定の圧力で供給し、弁の開度により添加量を調節することもできる。

【0007】本発明装置において、酸又はアルカリを添加する超純水として、電気伝導率に影響を与えない気体、例えば、水素、酸素、オゾン、窒素、アルゴンなどをあらかじめ溶解した超純水を用いることができ、あるいは、超純水に酸又はアルカリを添加したのち、気体を溶解して電子材料用洗浄水とすることもできる。電子材料用洗浄水に特定の気体を溶解することにより、微粒子、金属、有機物などの特定の不純物の除去に効果を発揮する電子材料用洗浄水を得ることができる。超純水に特定の気体を溶解する方法に特に制限はなく、例えば、超純水中に気体をバブリングすることができ、あるいは、気体溶解膜モジュールを用いることもできる。超純水に特定の気体を溶解する場合は、あらかじめ超純水を脱気し、超純水が気体の溶解について不飽和である状態とし、気体溶解キャパシティに空気を形成しておくことが好ましい。超純水にアンモニアを溶解した洗浄水は、電子材料のウェット洗浄工程で幅広く用いられている。超純水に弱アルカリであるアンモニアを溶解すると、アンモニアは水中で次式で示されるように解離する。



$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-]$ であることから、解離定数Kbは、次式により表される

$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{OH}^-]^2 / [\text{NH}_4\text{OH}]$$

したがって、 $[\text{OH}^-]$ は、次式により表される。

$$[\text{OH}^-] = (K_b * [\text{NH}_4\text{OH}])^{1/2}$$

アンモニアのpKa(25℃)が9.24であることから、Kbは次式のように求められる。

$$K_b = K_w / K_a = 1.74 * 10^{-6}$$

アンモニアを添加した超純水のpHと電気伝導率は、次式にしたがって計算することができる。

$$\text{pH} = -\log \{ (1 * 10^{-14}) / [\text{OH}^-] \}$$

$$\text{電気伝導率} = \{ 349.81 [\text{H}^+] + 198.30 [\text{OH}^-] + 73.55 [\text{NH}_4^+] \} * 10^3 \quad (\mu\text{S}/\text{cm})$$

これらの式より、アンモニアを濃度30mg/リットル、34mg/リットル及び40mg/リットルになるように添加した超純水のpHと電気伝導率を計算した結果を、第1表に示す。

【0008】

【表1】

第1表

アンモニア濃度 (mg/リットル)	pH	電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
30	10.24	47.6
34	10.27	50.6
40	10.31	55.0

【0009】第1表に見られるように、超純水に添加したアンモニアの濃度が30mg/リットルから40mg/リットルに変化したとき、pHの変化は10.24から10.31と僅かであるのに対して、電気伝導率は47.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から55.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と大きく変化し、pHの測定値に基づいてアンモニアの添加量を制御するよりも、電気伝導率の測定値に基づいてアンモニアの添加量を制御する方が、正確かつ容易に制御し得るであろうことが推定される。図1は、本発明の電子材料用洗浄水の調製装置の一態様の系統図である。本態様においては、気体溶解装置1の水室に脱気された超純水が送られ、気体室に電気伝導率に影響を与えない気体が送られ、気体透過膜を介して気体が超純水に溶解される。薬液タンク2に貯留された酸又はアルカリは、薬液供給ポンプ3により薬液供給弁4に一定の圧力で供給され、配管を流れる気体溶解超純水に添加される。酸又はアルカリの添加位置の下流にラインミキサー5が設けられ、気体溶解超純水と酸又はアルカリが均質に混合される。酸又はアルカリが均質に混合された気体溶解超純水は、配管に設けられた電気伝導率計6により電気伝導率が測定され、測定値は信号として添加量制御装置7に送られる。添加量制御装置は、あらかじめ設定した電気伝導率の基準値と測定値の差に基づいて、薬液供給弁に信号を送り、薬液供給弁の開度を調節することにより、所定量の酸又はアルカリが添加されるように制御する。又は、添加量制御装置からの信号を薬液供給ポンプ3に送り、ポンプの吐出量を調節することにより、添加量を制御してもよい。所定量の酸又はアルカリが添加され、均質に混合された気体溶解超純水は、さらに配管を通してユースポイント8に送られ、電子材料用洗浄水として電子材料の洗浄に使用される。本発明の電子材料用洗浄水の調製装置は、酸又はアルカリが添加され、均質に混合された超純水の電気伝導率に基づいて、酸又はアルカリの添加量を制御するので、容易に自動化することができ、酸又はアルカリの添加量を正確に制御することができる。

【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例1

超純水にアンモニアを添加して、電子材料用洗浄水を調製した。使用した調製装置は、薬液タンクより定流量ポンプにより希アンモニア水を超純水配管に供給し、供給位置の下流側に設けたスタティックミキサーにより超純水中にアンモニアを均質に混合し、アンモニアが添加混合された超純水の電気伝導率を、配管中に挿入された検出器を有する電気伝導率計により測定して信号を添加量制御装置に送り、あらかじめ設定した電気伝導率の基準値と測定値の差に応じて、定流量ポンプのアンモニア供給量を増減するものである。アンモニアを添加する超純水として、比抵抗18.2M $\Omega\cdot\text{cm}$ の超純水を流量2.0m³/hで通水した。濃度29重量%の高純度アンモニア水を、超純水を用いて濃度1重量%に希釈し、薬液タンクに貯留し、定流量ポンプにより超純水配管に供給した。また、ユースポイントにおいて試料を採取し、電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度を分析した。電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度30mg/リットルを目標として、電気伝導率の基準値を47.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に設定した。ユースポイントにおいて採取した5点の電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度の平均値は、29.7mg/リットルであった。電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度34mg/リットル及び40mg/リットルを目標として、電気伝導率の基準値を50.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 及び55.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に設定し、同様にしてユースポイントにおいて各5点の試料を採取した。電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度の平均値は、それぞれ34.4mg/リットル及び40.2mg/リットルであった。

比較例1

電気伝導率計の代わりにpH計を用い、pHの測定値に基づいて希アンモニア水の添加量を制御した以外は、実施例1と同様にして超純水にアンモニアを添加し、電子材料用洗浄水を調製した。電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度30mg/リットルを目標として、pHの基準値を10.24に設定した。ユースポイントにおいて採取した5点の電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度の平均値は、23.2mg/リットルであった。電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度34mg/リットル及び40mg/リットルを目標として、pHの基準値を10.27及び10.31に設定し、同様にしてユースポイントにおいて各5点の試料を採取した。電子材料用洗浄水中のアンモニア濃度の平均値は、それぞれ27.4mg/リットル及び30.3mg/リットルであった。実施例1及び比較例1の結果を、第2表に示す。

【0011】

【表2】

第2表

目標アンモニア濃度 (mg/リットル)	実施例1		比較例1	
	電気伝導率基準値 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	アンモニア濃度 (mg/リットル)	pH基準値	アンモニア濃度 (mg/リットル)
30	47.6	29.7	10.24	23.2
34	50.6	34.4	10.27	27.4
40	55.0	40.2	10.31	30.3

【0012】第2表に見られるように、アンモニア添加後の超純水の電気伝導率を測定する電気伝導率計、その測定値に基づいてアンモニアの添加量を制御する添加量制御装置及びアンモニアの添加量を調節する薬液供給装置を有する本発明の電子材料用洗浄水の調製装置を用いた実施例1においては、調製された電子材料用洗浄水のアンモニア濃度と目標アンモニア濃度の差は $\pm 1.2\%$ 以内であり、アンモニア濃度が非常に正確に制御されている。これに対して、アンモニア添加後の超純水のpHを測定し、アンモニアの添加量を制御した比較例1においては、調製された電子材料用洗浄水のアンモニア濃度は目標アンモニア濃度より低く、その差は20～25%にも及んでいる。

【0013】

【発明の効果】本発明の電子材料用洗浄水の調製装置は、電子材料用洗浄水の電気伝導率の測定値に基づいて、酸又はアルカリの添加量を制御するので、従来のpH

の測定値に基づく制御に比べてはるかに正確に制御することができ、添加量が不十分となって洗浄力が不足するおそれ、添加量が過剰となって電子材料の表面に荒れを生ずるおそれもない。

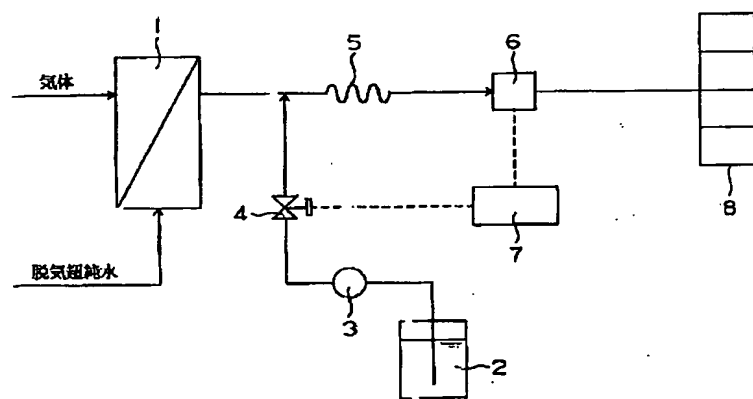
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の電子材料用洗浄水の調製装置の一態様の系統図である。

【符号の説明】

- 1 気体溶解装置
- 2 薬液タンク
- 3 薬液供給ポンプ
- 4 薬液供給弁
- 5 ラインミキサー
- 6 電気伝導率計
- 7 添加量制御装置
- 8 ユースポイント

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.